

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 8 月 26 日 (26.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/072021 A1

(51) 国際特許分類: C07C 317/14, 315/02, 315/04, 319/14, 319/20, 323/65, 323/66, H01M 6/16, 10/40, 14/00

Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 3 番地 ダイキン工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001547

(74) 代理人: 三枝 英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 13 日 (13.02.2004)

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-037417 2003 年 2 月 14 日 (14.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 足達 健二 (ADACHI, Kenji) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 3 番地 ダイキン工業株式会社内 Ibaraki (JP). 石原 寿美 (ISHIHARA, Sumi) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 3 番地 ダイキン工業株式会社内 Ibaraki (JP). 黒木 克親 (KUROKI, Yoshichika) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 3 番地 ダイキン工業株式会社内 Ibaraki (JP). 板垣 剛之 (ITAGAKI,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUOROSULFONIC ACID COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: フルオロスルホン酸化合物、その製法及びその用途

(57) Abstract: A novel fluorosulfonic acid which has a stabler and higher acidity than conventional fluorosulfonic acids; a salt of the acid; and an intermediate for the acid. Also provided is a process for producing the novel fluorosulfonic acid, from which various derivatives can be easily synthesized. The acid is a compound represented by the general formula (1): $R-S(=O)_n-CF_2-SO_3H$ (wherein R is a group bonding to the adjacent sulfur atom through a carbon atom, and represents optionally substituted alkyl, optionally substituted haloalkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted haloalkenyl, optionally substituted alkynyl, optionally substituted haloalkynyl, or optionally substituted cycloalkyl, etc.; and n is 1 or 2). A salt of this compound is also provided.(57) 要約: 本発明は、従来のフルオロスルホン酸に比べ、安定かつ高い酸性度を有する新規フルオロスルホン酸及びその塩、並びにその合成中間体を提供する。さらに、本発明は、種々の誘導体を簡便に合成可能な新規フルオロスルホン酸の製法、およびその用途をも提供する。具体的には、一般式 (1): $R-S(=O)_n-CF_2-SO_3H$ (1) (式中、R は隣接する硫黄原子と炭素原子で結合する基であり、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいハロアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいハロアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基等を示し、n は 1 又は 2 を示す) で表される化合物又はその塩等を提供する。

WO 2004/072021 A1

1

明 細 書

フルオロスルホン酸化合物、その製法及びその用途

5

技術分野

本発明は、新規なフルオロスルホン酸及びその合成中間体に関する。また、本発明は、該フルオロスルホン酸の製法及びその用途に関する。

背景技術

10 一般に、有機スルホン酸化合物は、その強い酸性度により合成反応における酸触媒、イオン交換膜等として用いられ、その塩は電池の電解質、レジスト材料に混合する光酸発生剤、光増感型太陽電池、キャパシター、溶媒等の広範な用途に用いられている。中でも、スルホン酸基の α 位の炭素がフッ素で置換されたスルホン酸化合物は、その酸性度が極めて高く、興味深い性質を有している。

15 例えば、一般式 (A) :



で示されるフルオロスルホン酸は、その強酸性ゆえ酸触媒等として、またその塩は電池の電解質等として用いられている。具体的には、次のような化合物が報告されている。

20 R^0 がフッ素原子またはフルオロアルキル基である化合物： R^0 がアリール基である化合物 (J. Org. Chem., (1998), 63, 8052-8057 及び Tetrahedron Letters, (1999), 40, 4149-4152 を参照)： R^0 がシアノ基である化合物 (特開 2 0 0 2 - 3 4 6 6 号公報を参照)： R^0 がカルボキシ基、エステル基又はカルバモイル基である化合物 (Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.) (1986), 52(4), 405-6; Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1968), (7), 1565-70 ; 及び Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1967), (6), 1289-94 を参照)： R^0 がアシル基である化合物 (Zh. Org. Khim. (1975), 11(8), 1604-7 を参照)： R^0 がスルホン酸基、その塩、又はスルホンアミド基である化合物 (J. Electrochem. Society (1985), 132(10), 2424-6 及び Z. Naturforsch., B: Chemical Sci. (1998), 53(2), 135-144 を参照)： R^0 が5

フッ化硫黄基 ($-\text{SF}_5$) である化合物 (Inorg. Chem. (1990), 29 (22), 4588-90 を参照) 等がある。これらのフルオロスルホン酸は、いずれも有機酸として高い酸性度を有するという特徴を有している。

かかる強酸性フルオロスルホン酸及びその誘導体は、上記した用途に限らず、
5 その特徴ある性質を用いた広範な分野への応用が期待されている。そのため、上記の公知のフルオロスルホン酸よりもさらに高い酸性度を有し、安定でかつ多様な誘導体の合成が簡便に行える有機フルオロスルホン酸の探索が強く望まれている。

なお、J. Fluorine Chem., (1994), 67, 27-31 には、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CF}_2\text{SO}_2$
10 F 、 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、及び $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 等のフルオロスルホン酸フルオリドの報告例がある。

発明の開示

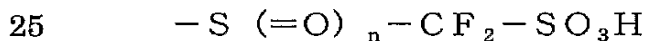
本発明は、従来のフルオロスルホン酸に比べ、安定かつ高い酸性度を有する新規フルオロスルホン酸及びその合成中間体を提供することを目的とする。
15

さらに、本発明は、種々の誘導体を簡便に合成可能な該フルオロスルホン酸の製法、及びその用途をも提供することを目的とする。

本発明者らは、上記の課題を解決することを目的として鋭意研究した結果、従来のフルオロスルホン酸に比べより安定でかつ強い酸性度を有する新規なフルオ
20 ロスルホン酸を製造し得ることを見出し、さらに検討を重ねることにより本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、次に示すフルオロスルホン酸又はその塩、及びその製法を提供する。

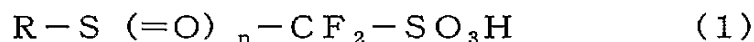
項1. 一般式:



(式中、 n は1又は2を示す)

で表される基を分子内に有する化合物又はその塩。

項2. 一般式 (1):



(式中、Rは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいハロアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいハロアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルケニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいカルバモイル基、又はシアノ基を示し、nは

5 1又は2を示す)

で表される化合物又はその塩。

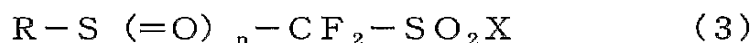
項3. 一般式(2):



(但し、記号は前記に同じ)

15 で表される化合物又はその塩。

項4. 一般式(3):



(式中、Xはハロゲン原子を示し、他の記号は前記に同じ)

で表される化合物(但し、 $CF_3SO_2CF_2SO_2F$ 、 $F SO_2CF_2SO_2CF_2SO_2F$ 、及び $CF_3SO_2CF_2SO_2CF_2SO_2F$ を除く)。

20

項5. 一般式(4):



(但し、記号は前記に同じ)

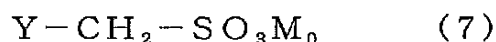
で表される化合物。

25 項6. 一般式(6):

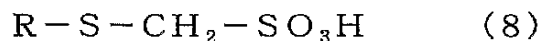


(式中、Mは水素原子又は金属原子を示し、他の記号は前記に同じ)

で表される化合物と、一般式(7):



(式中、Yはハロゲン原子を示し、M₀は金属原子を示す)
 で表される化合物とを反応させて、必要に応じて塩にすることを特徴とする、一般式(8):



5 (但し、記号は前記に同じ)

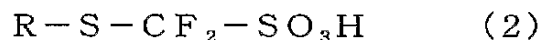
で表される化合物又はその塩の製法。

項7. 一般式(8):



(但し、記号は前記に同じ)

10 で表される化合物又はその塩をフッ素化し、必要に応じて塩にすることを特徴とする、一般式(2):



(但し、記号は前記に同じ)

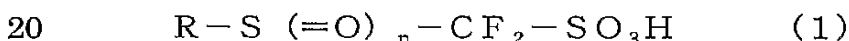
で表される化合物又はその塩の製法。

15 項8. 一般式(2):



(但し、記号は前記に同じ)

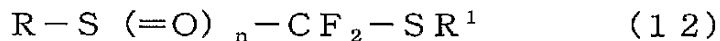
で表される化合物又はその塩を酸化し、必要に応じて塩にすることを特徴とする、一般式(1):



(但し、記号は前記に同じ)

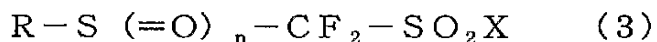
で表される化合物又はその塩の製法。

項9. 一般式(12):



25 (式中、R¹は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基を示し、他の記号は前記に同じ)

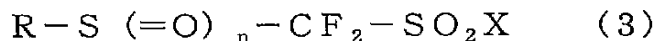
で表される化合物を酸化することを特徴とする、一般式(3):



(但し、記号は前記に同じ)

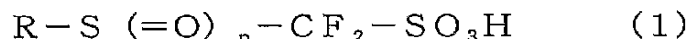
で表される化合物の製法。

項 10. 一般式 (3):



5 (但し、記号は前記に同じ)

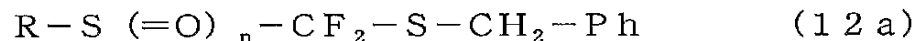
で表される化合物を加水分解し、必要に応じて塩にすることを特徴とする、一般式 (1):



(但し、記号は前記に同じ)

10 で表される化合物又はその塩の製法。

項 11. 一般式 (12a):



(但し、記号は前記に同じ)

で表される化合物。

15 項 12. 項 1 又は 2 に記載の化合物又はその塩からなる電解質。

項 13. 項 12 に記載の電解質を含有する電池。

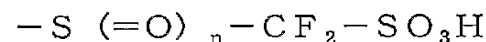
項 14. 項 1 又は 2 に記載の化合物又はその塩からなる酸触媒。

発明の詳細な記述

20 以下、本発明について詳細に説明する。

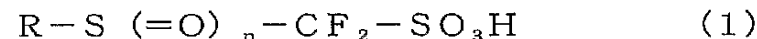
I. 化合物 (1) 及びその塩

本発明は、一般式:



(式中、n は 1 又は 2 を示す)

25 で表される基を分子内に有する化合物又はその塩を提供する。具体的には、一般式 (1):



(但し、記号は前記に同じ)

で示される化合物又はその塩を提供する。

本発明の化合物（１）において、Rは隣接する硫黄原子と炭素原子で結合する基である。

Rで示される「置換基を有してもよいアルキル基」の「アルキル基」としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル基等の直鎖又は分枝鎖のC₁～C₂₀アルキル基が挙げられる。特に、直鎖又は分枝鎖のC₁～C₆アルキル基が挙げられる。

- 10 上記の「置換基を有してもよいアルキル基」の置換基としては、例えば、アリール、アリールオキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルカルボニル、アルキニルカルボニル、アシル、カルバモイル、アルキルチオ、シアノ、ニトロ、アミノ、モノ若しくはジアルキルアミノ、水酸基等が挙げられる。該アルキル基は、これらの
- 15 置換基から選ばれる同一又は異なる１～３個の基で置換されていてもよい。

- 本発明の化合物（１）において、Rで示される「置換基を有してもよいハロアルキル基」の「ハロアルキル基」としては、アルキル基の少なくとも１個の水素原子がハロゲン原子で置換されている基であり、例えば、直鎖又は分枝鎖のC₁～C₂₀のハロアルキル基が挙げられる。特に、ハロゲン原子がフッ素原子である
- 20 直鎖又は分枝鎖のC₁～C₂₀のフルオロアルキル基が挙げられる。具体的には、トリフルオロメチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロオクチル、パーフルオロデシル基等の直鎖又は分枝鎖のC₁～C₂₀のパーフルオロアルキル基：トリフルオロエチル、トリクロロエチル、テトラフルロエチル、ヘキサフルオロイソプロピル、2-（パーフルオロオクチル）エチル、1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロピル、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル、パーフルオロ-7-メチルオクチル、4H-オクタフルオロブチル、6-ブromoヘキシル、5, 6-ジブromoヘキシル、8-ヨードオクチル、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチル、6-（パーフルオロブチル）ヘキシル、2-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）エチル、
- 25

- 2 - (パーフルオロオクチル) エチル、3 - (パーフルオロオクチル) プロピル、
 3 - (パーフルオロ-3-メチルブチル) エチル、1H, 1H-2, 5-ジ(トリフルオロメチル)-3, 6-ジオキサウンデカフルオロノニル基等の直鎖又は
 分枝鎖の $C_1 \sim C_{20}$ のポリフルオロアルキル基が挙げられる。特に、 $C_1 \sim C_6$ の
 5 パーフルオロアルキル基又は $C_1 \sim C_6$ のポリフルオロアルキル基が好ましい。

- 上記の「置換基を有してもよいハロアルキル基」の置換基としては、例えば、
 アリール、アリールオキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルケニルオキシ、
 アルキニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルカルボニル、アルケニル、
 アルキニルカルボニル、アシル、カルバモイル、アルキルチオ、シアノ、ニトロ、
 10 アミノ、モノ若しくはジアルキルアミノ、水酸基、パーフルオロアルケニル、パ
 ーフルオロアルケニルオキシ基等が挙げられる。該ハロアルキル基は、これらの
 置換基から選ばれる同一又は異なる1～3個の基で置換されていてもよい。

- 上記のパーフルオロアルケニル基としては、 $F_2C=CF-$ 、 $FC(CF_3)=$
 $CF-$ 、 $F_2C=C(CF_3)-$ 等で示される $C_2 \sim C_4$ パーフルオロアルケニル基
 15 が例示される。パーフルオロアルケニルオキシ基としては、 $F_2C=CF-O-$ 、
 $FC(CF_3)=CF-O-$ 、 $F_2C=C(CF_3)-O-$ 等で示される $C_2 \sim C_4$
 パーフルオロアルケニルオキシ基が例示される。

- 本発明の化合物(1)において、Rで示される「置換基を有してもよいアルケ
 ニル基」の「アルケニル基」としては、直鎖又は分枝鎖の $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル
 20 基が挙げられる。例えば、ビニル、クロチル、1-プロペニル、イソプロペニル、
 アレニル、2-ブテニル、1, 3-ブタジエニル、3-ペンテニル、4-ペンテ
 ニル、イソプレニル、4-ヘキセニル、5-ヘキセニル、3, 5-ヘキサジエ
 ニル、7-オクテニル、スチニル、シンナミル、5, 7, 9-デカトリエニル、1
 7-オクタデセニル、2-ノニル-2-ブテニル基等が挙げられる。なお、アル
 ケニル基は、エポキシドのように酸化されていてもよい。
 25

上記の「置換基を有してもよいアルケニル基」の置換基としては、例えば、ア
 リール、アリールオキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルケニルオキシ、ア
 ルキニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルカルボニル、アルキニルカ
 ルボニル、アシル、カルバモイル、アルキルチオ、シアノ、ニトロ、アミノ、モ

ノ若しくはジアルキルアミノ、水酸基等が挙げられる。該アルケニル基は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる1～3個の基で置換されていてもよい。

本発明の化合物(1)において、Rで示される「置換基を有してもよいハロアルケニル基」の「ハロアルケニル基」としては、前述のアルケニル基の少なくとも1個の水素原子がハロゲン原子で置換されている基であり、例えば、直鎖又は分枝鎖の $C_2 \sim C_{20}$ のハロアルケニル基が挙げられる。特に、ハロゲン原子がフッ素原子である直鎖又は分枝鎖の $C_2 \sim C_{20}$ のフルオロアルケニル基が挙げられる。

上記の「置換基を有してもよいハロアルケニル基」の置換基としては、例えば、アリール、アリールオキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルカルボニル、アルキニルカルボニル、アシル、カルバモイル、アルキルチオ、シアノ、ニトロ、アミノ、モノ若しくはジアルキルアミノ、水酸基等が挙げられる。該ハロアルケニル基は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる1～3個の基で置換されていてもよい。

本発明の化合物(1)において、Rで示される「置換基を有してもよいアルキニル基」の「アルキニル基」としては、エチニル、2-プロピニル、2-ブチニル、3-ブチニル、3-ペンチニル、4-ペンチニル、4-ヘキシニル、5-ヘキシニル、2-ペンテン-4-イニル、4-エチル-5-ヘプチニル、7-オクチニル、8-デシニル、15-ヘキサデシニル等の直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{20}$ のアルキニル基が挙げられる。特に、 $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基が挙げられる。これらのアルキニル基には、二重結合が含まれていてもよい。

上記の「置換基を有してもよいアルキニル基」の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アリール、アリールオキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルカルボニル、アルキニルカルボニル、アシル、カルバモイル、アルキルチオ、シアノ、ニトロ、アミノ、モノ若しくはジアルキルアミノ、水酸基等が挙げられる。該アルキニル基は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる1～3個の基で置換されていてもよい。

本発明の化合物（１）において、Rで示される「置換基を有してもよいハロアルキニル基」の「ハロアルキニル基」としては、前述のアルキニル基の少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換された基であり、 $C_2 \sim C_{10}$ のハロアルキニル基が挙げられる。これらのアルキニル基には、二重結合が含まれていてもよい。ハロゲン原子は、フッ素原子が好ましい。

上記の「置換基を有してもよいハロアルキニル基」の置換基としては、上述の「置換基を有してもよいアルキニル基」の置換基が挙げられる。該ハロアルキニル基は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる基で置換されていてもよい。

本発明の化合物（１）において、Rで示される「置換基を有してもよいシクロアルキル基」の「シクロアルキル基」としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、デカヒドロナフタレニル、ノルボルニル、ビシクロ〔３．２．１〕オクチル、ビシクロ〔５．２．０〕ノニル、スピロ〔３．４〕オクチル、スピロ〔４．５〕デシル、スピロビシクロヘキシル基等の $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基が挙げられる。特に、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基等の $C_4 \sim C_6$ のシクロアルキル基が挙げられる。

上記の「置換基を有してもよいシクロアルキル基」の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル、アリール、アリールオキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルカルボニル、アルキニルカルボニル、アシル、カルバモイル、アルキルチオ、シアノ、ニトロ、アミノ、モノ若しくはジアルキルアミノ、水酸基等が挙げられる。該シクロアルキル基は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる１～３個の基で置換されていてもよい。

本発明の化合物（１）において、Rで示される「置換基を有してもよいシクロアルケニル基」の「シクロアルケニル基」としては、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキセニル、１，３－シクロヘキサジエニル、ノルボルネニル、メンテニル、ボルネニル、インデニル、オクタヒドロナフタレニル、２－シクロヘキセンスピロ－２’－シクロペンテニル基等の $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルケニル基が挙げられる。特に、 $C_4 \sim C_6$ のシクロアルケニル

基が挙げられる。

上記の「置換基を有してもよいシクロアルケニル基」の置換基としては、上述の「置換基を有してもよいシクロアルキル基」の置換基が挙げられる。該シクロアルケニル基は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる1～3個の基で置換されている。5

本発明の化合物(1)において、Rで示される「置換基を有してもよいアリール基」の「アリール基」としては、フェニル、ナフチル、フェナントリル、アントリル、ピレニル基等の $C_6 \sim C_{20}$ の単環、2環、3環又は4環のアリール基が挙げられる。特に、フェニル基である。

10 上記の「置換基を有してもよいアリール基」の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル、アルケニル、アリール、アリールオキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルカルボニル、アルキニルカルボニル、アシル、カルバモイル、アルキルチオ、シアノ、ニトロ、アミノ、モノ若しくはジアルキルアミノ、水酸基等が
15 挙げられる。該アリール基は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる1～3個の基で置換されている。

「置換基を有するアリール基」の具体例としては、例えば、トルイル、クロロフェニル、フルオロフェニル、ジクロロフェニル、ジフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、シアノフェニル、ニトロフェニル、ジニトロフェニル、メトキシフェニル、ジフェニル、ビニルフェニル、プロペニルフェニル基等が挙げら
20 れる。

本発明の化合物(1)において、Rで示される「置換基を有してもよい複素環基」の「複素環基」としては、脂肪族複素環基、芳香族複素環基が挙げられる。

脂肪族複素環基としては、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子、シリコン原子、及びホウ素原子からなる群から選ばれる同一又は異なる1～4個
25 のヘテロ原子を含む、単環、2環又は3環の $C_5 \sim C_{20}$ 脂肪族複素環基が挙げられる。記脂肪族複素環基の複素環には二重結合が含まれていてもよい。また、各ヘテロ原子は、酸化されていてもよい。具体的には、ピペリジル、ピペラジル、ピロリジル、テトラヒドロフリル、ピラニル、ジオキサニル、ジオキサニル、

テトラヒドロチエニル、ペンタメチレンスルフィジル、ジチアニル、チオキサニル、ピロリジニル、ピペリジニル、モルホリニル基等が例示される。特に、単環のC₅～C₈脂肪族複素環基である。

芳香族複素環基としては、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子、
5 シリコン原子、及びホウ素原子からなる群から選ばれる同一又は異なる1～4個のヘテロ原子を含む、単環、2環又は3環のC₅～C₁₄芳香族複素環基が挙げられる。具体的には、フリル、チエニル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、ピロリル、ピロリジニル、トリアゾリル、テトラゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、インドリル、ピラゾリル、
10 ピリダジニル、シノリニル、キノリル、イソキノリル、キノキサリニル、ピラジニル、ピリジル、ペンゾフリル、ペンゾチエニル、テトラゾリル、イソベンゾフラニル、クロメニル、チアントレニル、イソチアゾリル、フェノキサチニル基等が例示される。特に、単環のC₅～C₈脂肪族複素環基である。

「置換基を有してもよい複素環基」の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、
15 アルキル、アリール、アリールオキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルカルボニル、アルキニルカルボニル、アシル、カルバモイル、アルキルチオ、シアノ、ニトロ、アミノ、モノ若しくはジアルキルアミノ、水酸基等が挙げられる。該複素環基は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる1～3個の基で置換されていてもよい。
20

本発明の化合物(1)において、Rで示される「置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基」の「アルコキシカルボニル基」としては、直鎖又は分岐鎖のC₁～C₁₀のアルコキシカルボニル基が挙げられる。具体的には、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、
25 n-ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、sec-ブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基等が例示される。

上記の「置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基」の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アリール、アリールオキシ、アルコキシ、ハロアルコキ

シ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルカルボニル、アルキニルカルボニル、アシル、カルバモイル、アルキルチオ、シアノ、ニトロ、アミノ、モノ若しくはジアルキルアミノ、水酸基等が挙げられる。

- 5 該アルコキシカルボニル基は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる 1 ～ 3 個の基で置換されていてもよい。

「置換基を有するアルコキシカルボニル基」としては、具体的には、2-フェニルエチルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、1-フェニルエチルオキシカルボニル、3-フェニルプロピルオキシカルボニル、4-フェニルブチルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル基などが挙げられる。

- 10 本発明の化合物（1）において、Rで示される「置換基を有してもよいアルケニルオキシカルボニル基」の「アルケニルオキシカルボニル基」としては、例えば、ビニルオキシカルボニル、2-プロペニルオキシカルボニル、3-ペンテニルオキシカルボニル、4-ペンテニルオキシカルボニル、5-ヘキセニルオキシカルボニル、3, 5-ヘキサジエニルオキシカルボニル、7-オクテニルオキシカルボニル基等が挙げられる。
- 15

上記の「置換基を有してもよいアルケニルオキシカルボニル基」の置換基としては、上述の「置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基」の置換基が挙げられる。アルケニルオキシカルボニル基は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる 1 ～ 3 個の基で置換されていてもよい。

- 20 本発明の化合物（1）において、Rで示される「置換基を有してもよいアルキニルオキシカルボニル基」の「アルキニルオキシカルボニル基」としては、例えば、エチニルオキシカルボニル、2-プロピニルオキシカルボニル、3-ペンチニルオキシカルボニル、4-ヘキシニルオキシカルボニル、5-ヘキシニルオキシカルボニル、8-デシニルオキシカルボニル基等が挙げられる。

- 25 上記の「置換基を有してもよいアルキニルオキシカルボニル基」の置換基としては、上述の「置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基」の置換基が挙げられる。該アルキニルオキシカルボニル基は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる 1 個の基で置換されていてもよい。

本発明の化合物（1）において、Rで示される「置換基を有してもよいアリー

ルオキシカルボニル基」の「アリールオキシカルボニル基」としては、単環、2環又は3環の $C_1 \sim C_{14}$ アリールオキシカルボニル基が挙げられる。具体的にはフェノキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル、フェナンスリルオキシカルボニル、アンスリルオキシカルボニル基等が例示される。

- 5 上記の「置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基」の置換基としては、上述の「置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基」の置換基が挙げられる。該アリールオキシカルボニル基は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる1～3個の基で置換されていてもよい。

- 10 本発明の化合物(1)において、Rで示される「置換基を有してもよいアシル基」の「アシル基」としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、 n -ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基等の直鎖又は分枝鎖の $C_1 \sim C_6$ のアルカノイル基、ベンゾイル、ナフトイル基等のアリールカルボニル基等が挙げられる。

- 15 上記の「置換基を有してもよいアシル基」の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル、アリール、アリールオキシ、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルカルボニル、アルキニルカルボニル、アシル、カルバモイル、アルキルチオ、シアノ、ニトロ、アミノ、モノ若しくはジアルキルアミノ、水酸基等が挙げられる。該アルコキシカルボニル基は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる1～3個
20 の基で置換されていてもよい。

- 置換基を有するアシル基として、具体的には、クロロアセチル、プロモアセチル、ジクロロアセチル、トリフルオロアセチル基等の置換アセチル基：メトキシアセチル、エトキシアセチル基等のアルコキシ置換アセチル基：メチルチオアセチル基等のアルキルチオ置換アセチル基：フェノキシアセチル、フェニルチオアセチル、2-クロロベンゾイル、3-クロロベンゾイル、4-クロロベンゾイル、
25 4-メチルベンゾイル、4- t -ブチルベンゾイル、4-メトキシベンゾイル、4-シアノベンゾイル、4-ニトロベンゾイル、4-ビニルベンゾイル基等の置換ベンゾイル基等が例示される。

本発明の化合物(1)において、Rで示される「置換基を有してもよいカルバ

モイル基」としては、式： $-\text{CONR}^a\text{R}^b$ で示される基が挙げられる。 R^a 及び
 R^b としては、例えば、独立して水素原子、アルキル、ハロアルキル、アリール、
ハロアリール、アラルキル基等が挙げられる。「置換基を有するカルバモイル基」
の具体例としては、N-メチルカルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル、
5 N-フェニルカルバモイル、N-クロロフェニルカルバモイル、N, N-ジエチ
ルカルバモイル基等が挙げられる。

本発明の化合物(1)は、スルホン酸基を有しているため、塩を形成し得る。
本発明の化合物(1)の塩としては、金属塩、オニウム塩などが挙げられる。

本発明の化合物(1)の金属塩を形成し得る金属原子としては、電子を放出し
10 てカチオンとなり得るものであればよく、例えば、リチウム、ナトリウム、カリ
ウム、セシウム等のアルカリ金属：ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、バ
リウム等のアルカリ土類金属：セリウム、銅、ニッケル、銀、サマリウム、イッ
トリウム、ユーロピウム、ハフニウム、ランタニウム、スカンジウム等の遷移金
属：その他、スズ、水銀、亜鉛、インジウム等の金属が挙げられる。そのうち、
15 リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属が好ましい。

本発明の化合物(1)のオニウム塩としては、含窒素オニウム塩、ホスホニウ
ム塩などが例示される。好ましくは、含窒素オニウム塩である。

含窒素オニウム塩としては、例えば、アンモニウム塩、窒素原子上の水素原子
が1～4個の置換基で置換されたアンモニウム塩、置換基を有してもよい含窒素
20 複素環のオニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。

窒素上の水素原子が1～4個の置換基で置換されたアンモニウム塩の置換基と
しては、アルキル、アラルキル、アリール、シクロアルキル、ハロアルキル、ア
ルコキシアルキル基等が例示される。特に、窒素上の水素原子が、同一又は異な
る3又は4個のアルキル(好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ アルキル)基で置換されたアン
25 モニウム塩である。

置換基を有してもよい含窒素複素環のオニウム塩を構成する含窒素複素環とし
ては、含窒素脂肪族複素環又は含窒素芳香族複素環が挙げられる。含窒素脂肪族
複素環としては、ピペリジン、ピペラジン、アジリジン、アゼチジン、ピロリジ
ン、1-メチルピロリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、1, 4-ジメチルピ

ペラジン、キヌクリジン、1, 4-ジアザピシクロ (2, 2, 2) オクタン、モルホリン、チオモルホリン、4-メチルモルホリン等が例示される。また、含窒素芳香族複素環としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアゾール、オキサゾール、ピロール、1-メチルピロール、ピラゾール、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、テトラゾール、イソチアゾール、チアゾール、インドール、カルバゾール、ベンズオキサゾール、プリン、ジピリジル、ピリダジン、トリアジン、キノリン、ピキノリン、イソキノリン、アクリジン、キノザリン、キナゾリン、フタラジン、フェナントリジン、フェナントロリン等が例示される。特に、ピリジン、イミダゾール、1, 2, 4-トリアゾール等が挙げられる。

- 10 これらの含窒素複素環のオニウム塩の置換基として、アルキル、ハロアルキル、シクロアルキル、アラルキル、アリール、ハロゲン原子、アルコキシ、アリールオキシ、アラルキルオキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アシル、ニトロ、シアノ、アミノ、モノ又はジアルキルアミノ、水酸基等が例示される。含窒素複素環のオニウム塩は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる1～3個の基で置換されていてもよい。

含窒素複素環のオニウム塩としては、特に、トリアルキル (特に、トリC₁～C₆アルキル) アンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、又は1, 2, 4-トリアゾリウム塩などが好適である。

- 20 ホスホニウム塩としては、リン原子上に3又は4個の置換基を有するホスホニウム塩等が挙げられる。該ホスホニウム塩の置換基としては、アルキル、アラルキル、アリール、シクロアルキル、ハロアルキル、アルコキシアルキル基等が例示され、該ホスホニウム塩のリン原子は、これらの置換基から選ばれる同一又は異なる3又は4個の基で置換されている。

- 25 本発明の化合物 (1) の具体例としては、一般式 (1) において、Rが置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいハロアルケニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、nが1又は2 (特に2) である化合物、又はそのアルカリ金属塩又は含窒素オニウム塩が挙げられる。

置換基を有してもよいアルキル基としては、アリール及びアルコキシ基から選ばれる同一又は異なる1～2個の基で置換されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ （好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ ）アルキル基が挙げられる。

- 置換基を有してもよいハロアルキル基としては、アリール、アルコキシ基、ハロアルケニルオキシ（好ましくは、 $C_2 \sim C_4$ パーフルオロアルケニルオキシ又は $C_2 \sim C_4$ ポリフルオロアルケニルオキシ）、及びアルケニルオキシ（好ましくは、 $C_2 \sim C_4$ アルケニルオキシ）基から選ばれる同一又は異なる1～2個の基で置換されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ （好ましくは $C_2 \sim C_{10}$ ）ハロアルキル基が挙げられる。特に、 $C_1 \sim C_{10}$ パーフルオロアルキル基又は $C_1 \sim C_{10}$ ポリフルオロアルキル基である。

置換基を有してもよいアルケニル基としては、アリール及びアルコキシ基から選ばれる同一又は異なる1～2個の基で置換されていてもよい $C_2 \sim C_{20}$ （好ましくは $C_2 \sim C_{10}$ ）アルケニル基が挙げられる。

- 置換基を有してもよいハロアルケニル基としては、アリール及びアルコキシ基から選ばれる同一又は異なる1～2個の基で置換されていてもよい $C_2 \sim C_{20}$ （好ましくは $C_2 \sim C_{10}$ 、より好ましくは $C_2 \sim C_6$ ）ハロアルケニル基が挙げられる。特に、 $C_2 \sim C_{10}$ （好ましくは $C_2 \sim C_6$ ）のパーフルオロアルケニル基である。

- 置換基を有してもよいシクロアルキル基としては、アリール及びアルコキシ基から選ばれる同一又は異なる1～2個の基で置換されていてもよい $C_3 \sim C_8$ （好ましくは $C_5 \sim C_7$ ）シクロアルキル基が挙げられる。

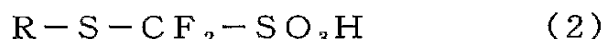
- 置換基を有してもよいアリール基としては、ハロゲン原子（I、Br、Cl又はF、特にF）、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、アルケニル（好ましくは、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル）、ハロアルケニル（好ましくは、 $C_2 \sim C_4$ パーフルオロアルケニル）、アルケニル（好ましくは、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル）オキシ、ハロアルケニル（好ましくは、 $C_2 \sim C_4$ パーフルオロアルケニル）オキシ、及びアルケニル（好ましくは、 $C_2 \sim C_4$ パーフルオロアルケニル）カルボニル基から選ばれる同一又は異なる1～2個の基で置換されていてもよいアリール基（特に、フェニル基）が挙げられる。

アルカリ金属塩を形成するアルカリ金属原子としては、リチウム、ナトリウム又はカリウムが挙げられ、リチウムが好ましい。

- 含窒素オニウム塩としては、アリール、アルキル、及びアラルキルから選ばれる同一又は異なる1～4個の基で置換されていてもよいアンモニウム塩、或いは
- 5 アリール、アルキル及びアラルキルから選ばれる同一又は異なる1～2個の基で置換されていてもよい含窒素複素環のオニウム塩が挙げられる。含窒素オニウム塩としては、特に、トリアルキルアンモニウム塩、ピリジニウム、イミダゾリウム、又は1, 2, 4-トリアゾリウムなどが好適である。

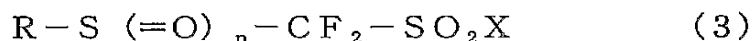
- 本発明の化合物(1)のうち、他の具体例としては、一般式(1)において、
- 10 Rが1～2個のハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基、nが1又は2(特に2)である化合物、又はそのトリC₁～C₆アルキルアンモニウム塩が挙げられる。

また、本発明は、化合物(1)又はその塩の合成中間体である、一般式(2)：



- 15 (但し、記号は前記に同じ)

で表される化合物又はその塩、一般式(3)：



(式中、Xはハロゲン原子を示し、他の記号は前記に同じ)

- で表される化合物(但し、CF₃SO₂CF₂SO₂F、FSO₂CF₂SO₂CF₂SO₂F、及びCF₃SO₂CF₂SO₂CF₂SO₂Fを除く)、及び一般式(4)：
- 20



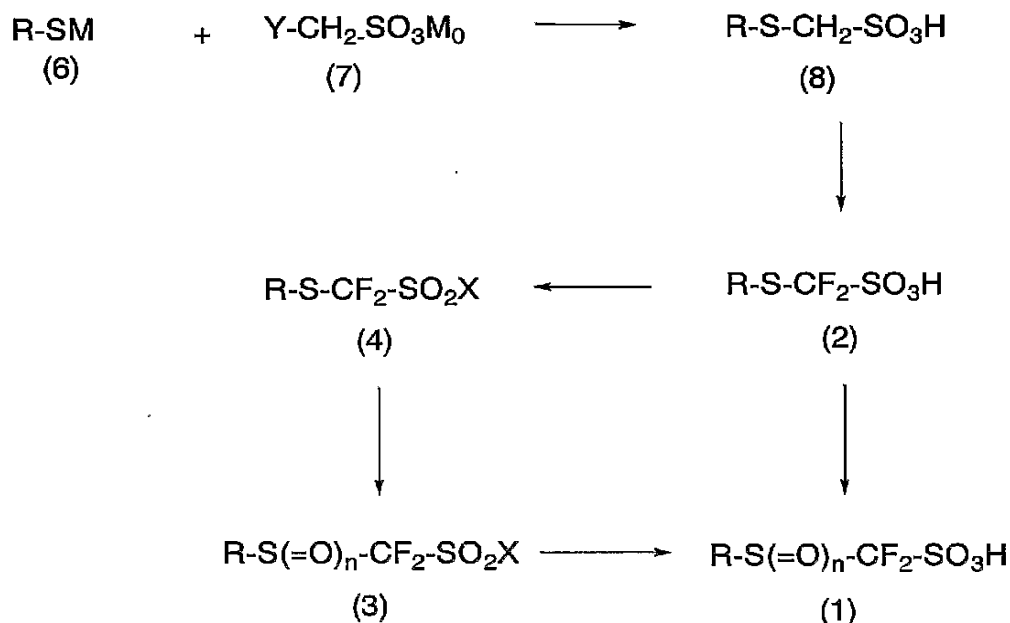
(但し、記号は前記に同じ)

- で表される化合物をも提供する。これらの化合物はいずれも新規な化合物である。なお、化合物(2)～(4)におけるRは、化合物(1)におけるRと同義である。また、化合物(3)及び(4)におけるXで示されるハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。
- 25

本発明の化合物(1)又はその塩は、例えば、以下の<スキーム1>及び<スキーム2>のようにして製造されるが、これらに限定されるものではない。

<スキーム1>

18



(式中、Mは水素原子又は金属原子を示し、Yはハロゲン原子を示し、M₀は金属原子を示し、他の記号は前記に同じ)

- 化合物(8)は、化合物(6)と化合物(7)を、溶媒の存在下、塩基の存在
 5 化又は非存在化反応させた後、酸処理することにより製造することができる。こ
 こで、M₀で示される金属原子とは、Li、Na、K等のアルカリ金属であれば
 よい。溶媒としては、反応に悪影響を及ぼさない溶媒であればよく、例えば、テ
 トラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、メタ
 ノール、エタノール、水等、又はこれらの混合溶媒が例示される。塩基としては、
 10 例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、水素化ナトリウム、
 水素化カリウム等の塩基が挙げられる。Mが金属原子の場合は、塩基を用いるこ
 となく反応させることもできる。化合物(7)の使用量は、化合物(6) 1当量
 に対し、0.1～10当量程度、好ましくは0.5～2当量程度である。塩基の
 使用量は、化合物(6) 1当量に対し、0.5～10当量程度、好ましくは0.
 15 8～1.5当量程度である。反応温度は、通常、-20～200℃程度であれば
 よい。続く酸処理に用いられる酸としては、塩酸、硫酸等が好適に用いられる。

化合物(2)は、化合物(8)を、溶媒の存在下又は非存在下、フッ素化剤を
 用いてフッ素化することにより製造することができる。溶媒としては、反応に悪

影響を及ぼさない溶媒であればよく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、塩化メチレン、酢酸エチル、ギ酸、酢酸、フッ化水素等、又はこれらの混合溶媒が例示される。フッ素化剤としては、 XeF_2 、アセチルハイポフルオライト、N-フルオロピリジニウム塩、N-フルオロ-2, 4, 6-トリメチルピリジニウム塩、N, N'-ジフルオロ-2, 2'-ビピリジニウム塩、1-フルオロ-4-クロロメチル-1, 4-ジアゾニアビスクロ[2. 2. 2]オクタンビス(テトラフルオロボレート)、5フッ化ヨウ素、フッ素ガス等が挙げられるが、5フッ化ヨウ素が特に好ましい。フッ素化剤の使用量は、化合物(8) 1当量に対し、通常、0. 8~10当量程度、好ましくは1~5当量程度である。反応温度は、通常、-100~200℃程度であればよい。なお、化合物(2)は、酸処理することなく、反応で用いた塩基との塩として得ることもできる。

化合物(1)は、化合物(2)又はその塩を、溶媒の存在下、酸化剤を用いて酸化することにより製造することができる。溶媒としては、反応に悪影響を及ぼさない溶媒であればよく、例えば、アセトニトリル、メタノール、エタノール、塩化メチレン、水、酢酸等、又はこれらの混合溶媒が例示される。酸化剤としては、例えば過酸化水素、過酢酸、ヒドロペルオキシド、ペルオキシ硫酸カリウム、過マンガン酸塩、過ホウ酸ナトリウム、酸素+遷移金属触媒、メタ過ヨウ素酸ナトリウム、メタクロロ過安息香酸、酸化オスミウム(VII)、酸化ルテニウム(VII)、硝酸、クロム酸、ニクロム酸ナトリウム、ハロゲン、次亜塩素酸ナトリウム、ヨードベンゼンジクロリド、ヨードベンゼンジアセタート、オゾン、一重項酸素等が挙げられ、これらの酸化剤により化合物(1)を与える。簡便性、経済性の観点から、過酸化水素を用いる酸化反応が好ましく、過酸化水素を用いる方法としては、たとえば、(Pestycdy, (1-2), 29-41, 2001)を挙げることができる。なお、原料化合物(2)が塩の場合でも、上記と同様にして目的の化合物(1)の塩を得ることもできる。

化合物(4)は、化合物(2)又はその塩を、ハロゲン化剤でハロゲン化(スルホン酸ハライド化)することにより製造することができる。ハロゲン化剤としては、例えば、塩化チオニル、オキサリルクロリド、塩化ホスホリル、五塩化リ

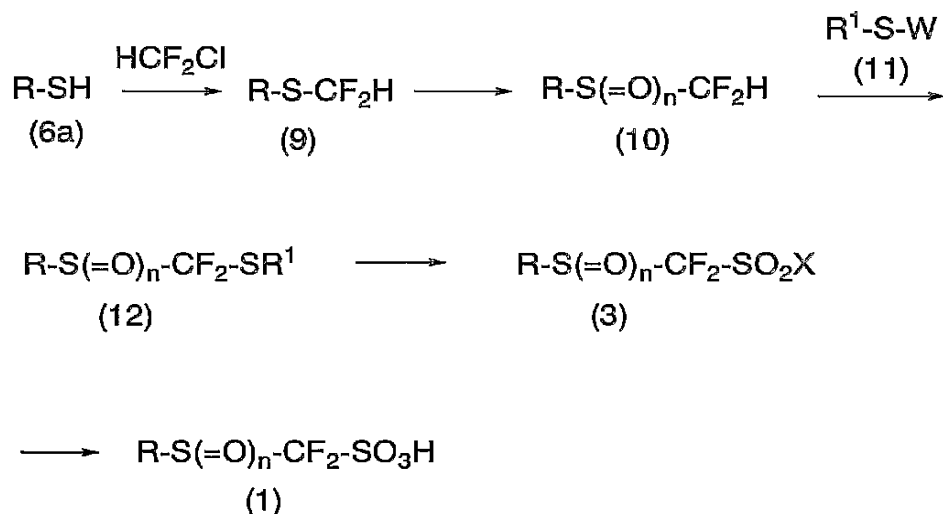
ン等が例示される。反応条件は公知の条件を採用することができる。

化合物(3)は、化合物(4)を出発物質として、化合物(2)から化合物(1)を製造する方法と同様にして製造することができる。

化合物(1)は、化合物(3)を加水分解することにより製造することができる。加水分解は、塩基性条件下でも酸性条件下でも実施することができる。用いる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属塩基又は、アンモニア、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、アニリン、ピリジン等の有機塩基が挙げられる。酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフル

10 オロメタンスルホン酸、などが挙げられる。酸又は塩基の使用量は、化合物(4) 1当量に対し、通常、0.5～5当量程度であればよい。また、得られるスルホン酸は、必要に応じて、公知の方法に準じて各種塩に変換することができる。

<スキーム2>



15 (式中、 R^1 は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基を示し、Wはハロゲン原子、 $-\text{SR}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^1$ を示し、他の記号は前記に同じ)

R^1 で示される、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、又は置換基を有しても

20

よいアリール基は、本発明の化合物（１）におけるRと同義である。

化合物（９）は、化合物（６a）と公知化合物である HCF_2Cl とを、溶媒中、塩基の存在下反応させることにより製造することができる。例えば、Pestycydy, (1-2), 29-41, (2001)の記載に従って製造することができる。

- 5 化合物（１０）は、化合物（９）を出発物質として前記＜スキーム１＞における化合物（２）から化合物（１）を製造する方法と同様にして製造することができる。酸化剤としては、過酸化水素が好ましい。

- 化合物（１２）は、化合物（１０）と化合物（１１）を、溶媒中、塩基の存在下反応することにより製造することができる。溶媒としては、反応に悪影響を及ぼさない溶媒であればよく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、塩化メチレン、水等が例示される。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、*tert*-ブトキシカリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等が例示される。化合物（１１）の使用量は、化合物（１０）１当量に対し、通常、０．５～５当量程度、
10 好ましくは１～２当量程度である。塩基の使用量は、化合物（１０）１当量に対し、通常、０．５～５当量程度、好ましくは０．８～１．２当量程度である。反応温度は、通常、 $-100\sim 100^\circ\text{C}$ 程度であればよい。例えば、J. Fluorine. Chem., 43, 53-66, (1989)の記載に従い製造することができる。

- 化合物（３）は、化合物（１２）を、酸化剤により酸化することにより製造することができる。酸化剤としては、分子状ハロゲン、特に塩素（ガス）が挙げられる（酸化的塩素化反応）。例えば、J. Org. Chem., 44, 1708-1711, (1979)、J. Fluorine. Chem., 43, 27-34, (1989)、米国特許 4329435 号公報等の記載に従って製造することができる。

- ここで、 R^1 としては、酸化反応の簡便さの点から、ベンジル基、炭素数１～
25 ６の直鎖アルキル基、*t*-ブチル基が好ましく、なかでもベンジル基が特に好ましい。

また、Xがフッ素原子（F）の場合、フッ素ガスを作用させてもよいが、クロロスルホニル体更にフッ化カリウムなどのフッ化物を反応させることによって合成することができる。

化合物（１）は、化合物（３）を出発物質として前記＜スキーム１＞における化合物（３）から化合物（１）を製造する反応と同様にして製造することができる。

5 なお、本発明の目的化合物を合成するにあたり、官能基を適切な保護基で保護し、また必要がなくなれば脱保護してもよい。保護基の使用は、当業者の知識で適宜選択可能である。

10 なお、本発明において特に断りのない限り、アルキルとは、直鎖又は分岐鎖の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルを表し、好ましくは $C_1 \sim C_6$ のアルキルを表す。ハロアルキルとは、直鎖又は分岐鎖の $C_1 \sim C_{20}$ のハロアルキルを表し、好ましくは $C_1 \sim C_6$ のハロアルキルを表す。ハロアルキルは、直鎖又は分岐鎖の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルの少なくとも１個の水素原子がハロゲン原子で置換されている。アルケニルとは、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニルを表し、好ましくは $C_2 \sim C_6$ のアルケニルを表す。アルキニルとは、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{20}$ のアルキニルを表し、好ましくは $C_2 \sim C_6$ のアルキニルを表す。シクロアルキルとは $C_3 \sim C_{10}$ のシクロアルキルを表し、好ましくは $C_3 \sim C_7$ のシクロアルキルを表す。アルコキシとは、直鎖又は分岐鎖の $C_1 \sim C_{20}$ のアルコキシを表し、好ましくは $C_1 \sim C_6$ のアルコキシを表す。アリールとは、単環、２環又は３環の $C_6 \sim C_{14}$ のアリールを表し、好ましくはフェニルである。アラルキルとは、 $C_1 \sim C_{15}$ のアラルキルを表し、好ましくは $C_1 \sim C_8$ のアラルキルを表す。ハロゲン原子とは、フッ素
15 原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。アシルとしては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、*n*-ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基等の直鎖又は分岐鎖の $C_1 \sim C_6$ のアルカノイル基、ベンゾイル、ナフトイル基等のアリールカルボニル基等が挙げられる。カルバモイルとは、式：
20 $-CONR^cR^d$ が挙げられる。 R^c 及び R^d としては、例えば、独立して水素原子、アルキル、ハロアルキル、アリール、ハロアリール、アラルキル基等が挙げられる。これらの基としては、上述のものが挙げられる。

II. 本発明化合物の特性

本発明のフルオロスルホン酸は、従来には報告例のない新規化合物であり、高い酸性度を有するという特徴を有している。一般に、スルホン酸基の近傍に置換

基が存在する場合、該置換基の電気吸引性能が大きいほどのスルホン酸のプロトンは解離し易くなり強酸となる。本発明のフルオロスルホン酸は、基： $-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ に、極めて高い電子吸引性基： $\text{R}-\text{S}(=\text{O})_n-$ が結合しているため、高い酸性度を示す。

- 5 参考までに、各置換基のハメット定数を下記に示す（日本化学会編 化学便覧 基礎編 改訂4版 I I - 3 4 7、3 4 8頁より）。

	置換基	σ_m	σ_p
	C_6H_5	0.04	0.02
	F	0.34	0.06
10	CONH_2	0.28	0.31
	CO_2R	0.35	0.44
	COCH_3	0.36	0.47
	CF_3	0.46	0.53
	SOCH_3	0.52	0.49
15	SO_2NH_2	0.53	0.58
	SF_5	0.61	0.68
	CN	0.62	0.71
	SO_2CH_3	0.68	0.73
	SO_2CF_3	0.76	0.96

20

この表から見て分かるように、置換基 $-\text{SOCH}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、又は $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ のハメット定数は高く、特に、 SO_2CH_3 又は SO_2CF_3 は極めて高い値を示している。本発明のフルオロスルホン酸はこれらの基を含有するため、高い酸性度を有していることが分かる。

- 25 しかも、上述の本発明化合物の製法をみれば理解できるように、基Rに多様な官能基を容易に導入することが可能であるという利点も有している。

III. 本発明化合物の用途

上述したように、本発明のフルオロスルホン酸は高い酸性度を有しており、該フルオロスルホン酸又はその塩は合成反応における触媒（酸触媒）として用いる

ことができる。

また、本発明の化合物は、レジスト材料に用いる光酸発生剤、すなわち光を照射すると効率よく酸を発生し、レジスト（化学増幅フォトリジスト、液晶カラーフィルタなど）に好適に使用しうる光酸発生剤として用いることができる。

- 5 本発明のフルオロスルホン酸の塩は、各種電池の電解質として用いることができる。例えば、リチウムイオン（一次または二次）電池の電解質として、特に非水系リチウムイオン（一次または二次）電池の電解質として好適である。電解液に用いられる溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチル等の公知の非水有機溶媒が挙げられる。この溶媒に、本発明の化合物を電解質の一部として加えて電解液とすることができる。この電解液は当然のことながら、水分が 10 ppm 以下のものを用いることが好ましい。
- 10

- 本発明のフルオロスルホン酸の塩は、例えば文献 J. Electrochem. Soc., (2000) 147, 34 に記載されるように、リチウムイオン伝導性を有する非水溶液用電解質として、及びこれをポリマーマトリックスで固定したゲル電解質として用いることができる。リチウムイオン（一次または二次）電池の正極、負極、セパレータなどは、公知のものが使用できる。電池の形状としては、例えば、円筒型、角型、コイン型、フィルム状等を挙げることができる。負極材料としては、例えば、リチウム金属およびその合金、リチウムをドーブ・脱ドーブできる炭素材料や高分子材料、金属酸化物などのリチウムインターカレート化合物等が挙げられる。正極材料としては、例えば、 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiMnO_2 などのリチウムと遷移金属の複合酸化物や、高分子材料等が挙げられる。セパレータとしては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等の高分子材料の多孔膜や、本発明の電解液を吸蔵して固定化する高分子材料（いわゆるゲル電解質）等を用いることができる。集電体の材料としては、例えば、銅、アルミ、ステンレススチール、チタン、ニッケル、タングステン鋼、炭素材料等が用いられ、その形状は、箔、網、不織布、パンチドメタル等が挙げられる。
- 15
- 20
- 25

また、本発明のフルオロスルホン酸の塩は、他に、光増感型太陽電池用電解液、

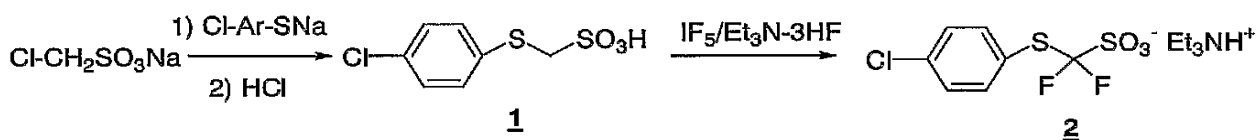
キャパシター用電解質又は電解液、エレクトロクロミズム、フォトクロミズム等としても用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

5 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。

实施例 1

トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルチオ) ジフルオロメタンスルホナ
ートの合成



10 p-クロロベンゼンチオール 26.0g (0.18 mol) のメタノール 150 ml 溶液に、
氷冷下、水酸化ナトリウム 7.98 g (0.20 mol) の水 150ml 溶液を加え攪拌し、
さらに室温で 30 分攪拌した (反応混合物 A)。500 L のステンレス製オートクレ-
15 プにクロロメタンスルホン酸ナトリウム 22.9 g (0.15 mol) を入れ、ここに上で
調製した反応混合物 A を加え、室温から 160℃ までゆっくり昇温、さらに 160℃ で
17 時間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、得られた残さに酢酸エチルを加え
た後、酢酸エチルに溶けない結晶を濾取し、酢酸エチルで充分洗浄後乾燥し約 40g
の粗結晶を得た。この粗結晶をエタノールを用いてソックスレーで抽出し精製す
ることにより、(4-クロロフェニルチオ)メタンスルホン酸 1 21.9g (収率 56%)
を得た。

20 アルゴン雰囲気下、フッ素樹脂製の反応容器に、 $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$ 38.7 g (240 mmol) と IF_5 53.3g (240 mmol) を入れ攪拌した。ここにヘプタン 160ml を加えた後、氷冷下、(4-クロロフェニルチオ) メタンスルホン酸 1 20.9 g を約 1 分間かけて加えた。氷浴をはずし、室温からゆっくり昇温、70℃下 16 時間攪拌した。放冷後、反応混合物を水 800ml 中にあげ、ジクロロメタンで 3 回抽出した。抽出した有機層に内部標準としてフルオロベンゼン 1.88ml (20 mmol) を加え、 ^{19}F -NMR を測定したところ、トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルチオ) ジフル

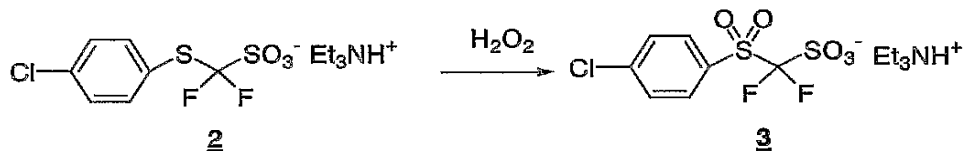
オロメタンスルホナート 2 が約 59% の収率で生成していた。有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液で 2 回、水で 1 回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、乾燥剤を濾去後、溶液を濃縮し、15.3 g の粗結晶を得た。この粗結晶を酢酸エチル-*n*-ヘキサンで再結晶することにより、トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルチオ) ジフルオロメタンスルホナート 2 9.7 g (収率 32%) を得た。

2 : $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) (ppm): 1.38 (9H, t, $J=7.4\text{Hz}$), 3.16 (6H, qd, $J=7.4, 4.9\text{Hz}$), 7.35 (2H, dm, $J=8.6\text{Hz}$), 7.63 (2H, dm, $J=8.6\text{Hz}$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) (ppm): -79.1 (2F, s).

実施例 2

10 トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルスルホニル) ジフルオロメタンスルホナートの合成



トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルチオ) ジフルオロメタンスルホナート 2 220 mg (0.59 mmol) の酢酸 1 ml 溶液に、室温で 31% 過酸化水素水 643 mg (5.9 mmol) の酢酸 1 ml 溶液を滴下した。その後、混合液をゆっくり 80°C に昇温して、そのまま 3 日間加熱した後、さらに系内に 31% 過酸化水素水 643 mg (5.9 mmol) の酢酸 1 ml 溶液を追加して 100°C で 3 日間加熱した。反応液を放冷後、系内に内部標準としてフルオロベンゼン 94 μl (1 mmol) を加え $^{19}\text{F-NMR}$ を測定したところ、トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルスルホニル) ジフルオロメタンスルホナート 3 が収率 77%、トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルスルフィニル) ジフルオロメタンスルホナート 4 が収率 6% 生成していた。反応液にトリエチルアミンを加え中和後、ジクロロメタンで抽出、有機層を水洗後無水硫酸マグネシウムで乾燥、乾燥剤を濾去後、溶液を濃縮することにより、206 mg の粗結晶を得た。この粗結晶をメタノールを展開溶媒としてシリカゲルプレートで精製することにより、トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルスルホニル) ジフルオロメタンスルホナート 3 117 mg (収率 49%) を得た。

3: $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CD_3OD) (ppm): 1.29 (9H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 3.15 (6H, q, $J=7.3\text{Hz}$), 7.68 (2H, dm, $J=8.8\text{Hz}$), 8.01 (2H, dm, $J=8.8\text{Hz}$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (500MHz, CD_3OD) (ppm): -103.6 (2F, s).

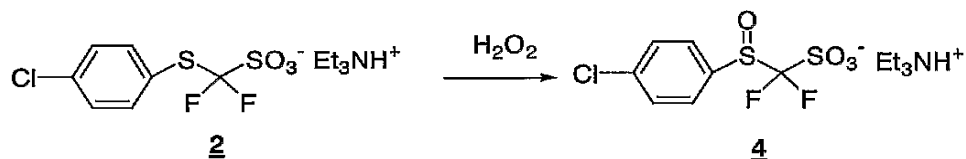
実施例 3

5 トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルスルホニル) ジフルオロメタンスルホナートの合成

トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルチオ) ジフルオロメタンスルホナート 2 72 mg (0.16 mmol) のメタノール 1 ml 溶液に、オキシソ (Oxone) ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) 197 mg の水 0.75 ml 懸濁液を加え、室温で一日攪拌した。さらにメタノール 0.5 ml、水 0.38 ml、及びオキシソ 100 mg 添加した後 7 日間攪拌した。反応液の $^{19}\text{F-NMR}$ を測定したところ、トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルスルホニル) ジフルオロメタンスルホナート 3 とトリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルスルフィニル) ジフルオロメタンスルホナート 4 が 82 : 18 の比で生成していた。

15 実施例 4

トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルスルフィニル) ジフルオロメタンスルホナートの合成



トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルチオ) ジフルオロメタンスルホナート 2 500 mg (1.33 mmol) の酢酸 2.5ml 溶液に、室温で 31% 過酸化水素水 292 mg (2.66 mmol) の酢酸 1 ml 溶液を滴下した。その後、ゆっくり 80℃ に昇温し、そのまま 20 時間過熱した。反応液を放冷後、系内に内部標準としてフルオロベンゼン 188 μl (2 mmol) を加え $^{19}\text{F-NMR}$ を測定したところ、トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルスルフィニル) ジフルオロメタンスルホナート 4 が収率 77%、トリエチルアンモニウム (4-クロロフェニルスルホニル) ジフルオロメタンスルホナート 3 が収率 23% で生成していた。反応液にトリエチルアミンを加え中和後、ジクロロメタンで抽出した。有機層を水洗後無水硫酸

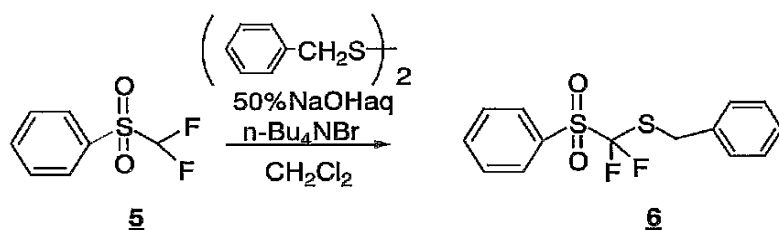
マグネシウムで乾燥、乾燥剤を濾去後、溶液を濃縮し、334mgの油状物を得た。さらなる精製は、メタノールを展開溶媒とし、シリカゲルプレートでおこなった。

4 : $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CD_3OD) (ppm): 1.28 (9H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 3.13 (6H, q, $J=7.3\text{Hz}$), 7.62 (2H, dm, $J=8.7\text{Hz}$), 7.82 (2H, dm, $J=8.7\text{Hz}$).

5 $^{19}\text{F-NMR}$ (500MHz, CD_3OD) (ppm): -104.8 (1F, d, $J=204\text{Hz}$), -108.7 (1F, d, $J=204\text{Hz}$).

実施例 5

スルフィド化合物 6 の合成



ジフルオロメタンスルホニルベンゼン 5 500 mg (2.59 mmol) のジクロロメタン 6ml 溶液にベンジルジスルフィド 638mg (2.59mmol) 及びテトラブチルアンモニウムブロミド 20mg を加え、室温で 50% 水酸化ナトリウム水溶液 6ml を滴下した後、そのまま 24 時間室温で攪拌した。冷却しながら、水及び酢酸エチルを加え、酢酸エチル抽出を二回行った。希塩酸及びブラインで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、乾燥剤を濾去後、溶液を濃縮した。残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 10: 1) で精製することにより、スルフィド化合物 6 を無色結晶として収率 66% で得た。

6 : $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) (ppm): 4.32 (2H, s), 7.28-7.35 (5H, m), 7.55-8.05 (5H, m),

$^{19}\text{F-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) (ppm): -81.0 (s)

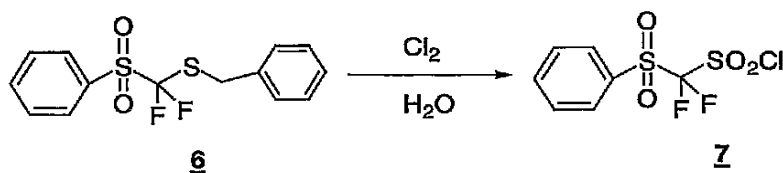
HRMS: 理論値 314.02468 (M^+)

20 実測値 314.02422 (M^+)

融点: 54.1-55.2°C

実施例 6

スルホニル化合物 7 の合成

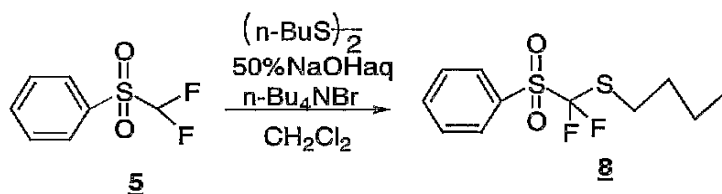


スルフィド化合物6 1g (3.19 mmol) を水 10ml に分散させ、内温 0～5℃にて塩素ガスを4時間バブリングさせた。冷却しながら、水及びジクロロメタンを加え、ジクロロメタン抽出を二回行った。ブラインで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、乾燥剤を濾去後、溶液を濃縮し、970mg の油状物を得た。系内に内部標準としてフルオロベンゼン 299 μ l (3.19 mmol) を加え ^{19}F -NMR を測定し、内部標準を基準として収率を求めたところ、スルホニルクロライド7 が 91%で生成していることを確認した。

7 : ^1H -NMR (500MHz, CDCl_3) (ppm): 7.72–8.15 (5H, m)
 ^{19}F -NMR (500MHz, CDCl_3) (ppm): -96.0 (s)

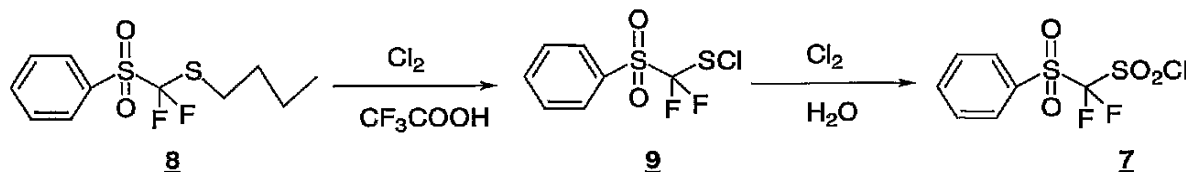
実施例 7

スルフィド化合物 8 の合成



ジフルオロメタンスルホニルベンゼン5 500 mg (2.59 mmol) のジクロロメタン 6ml 溶液に、n-ブチルジスルフィド 492.5 μ l (2.59mmol) 及びテトラブチルアンモニウムブロミド 20mg を加え、室温で 50%水酸化ナトリウム水溶液 6ml を滴下した後、そのまま 72 時間室温で攪拌した。冷却しながら、水及び酢酸エチルを加え、酢酸エチル抽出を二回行った。希塩酸及びブラインで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、乾燥剤を濾去後、溶液を濃縮した。残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン：酢酸エチル=10：1) で精製することにより、スルフィド化合物8 を無色透明液体として収率 67% で得た。

8 : ^1H -NMR (500MHz, CDCl_3) (ppm): 0.93 (3H, t, J=7.34), 1.45 (2H, dt, J=7.34, 7.25), 1.67 (2H, dd, J=7.25, 7.46), 3.08 (2H, t, J=7.46), 7.54–8.05 (5H, m)
 ^{19}F -NMR (500MHz, CDCl_3) (ppm): -80.6 (s)

実施例 8スルホニル化合物 7 の合成

(1) スルフィド化合物 8 1g (3.56 mmol) をトリフルオロ酢酸 10ml に溶かし、内温度 0～5℃ にて塩素ガスを 10 時間バブリングさせた。系内に内部標準としてフルオロベンゼン 334 μ l (3.56 mmol) を加え ^{19}F -NMR を測定したところ、サルファークロリド化合物 9 が収率 55% で生成していた。溶液を濃縮し、820mg の油状物を得た。

9 : ^1H -NMR (500MHz, CDCl_3) (ppm): 7.63–8.10 (5H, m)

^{19}F -NMR (500MHz, CDCl_3) (ppm): -81.1 (s)

(2) 上記 820mg の未精製のサルファークロリド化合物 9 を水 10ml に分散させ、内温度 0～5℃ にて塩素ガスを 5 時間バブリングさせた。冷却しながら、水及びジクロロメタンを加え、ジクロロメタン抽出を二回行った。ブラインで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、乾燥剤を濾去後、溶液を濃縮し、450mg の油状物を得た。系内に内部標準としてフルオロベンゼン 334 μ l (3.56 mmol) を加え ^{19}F -NMR を測定したところ、スルホニル化合物 7 がスルフィド化合物 8 からのトータル収率 45% で生成していた。

得られるスルホニル化合物は、公知の方法により、スルホン酸 (又はその塩) に変換することができる。

7 : ^1H -NMR (500MHz, CDCl_3) (ppm): 7.72–8.15 (5H, m)

^{19}F -NMR (500MHz, CDCl_3) (ppm): -96.0 (s)

なお、本明細書に記載された公知文献は、参考として援用される。

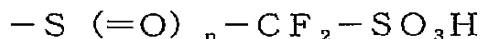
発明の効果

本発明のフルオロスルホン酸は、従来のフルオロスルホン酸に比べ、安定かつ

高い酸性度を有している。そして、本発明のフルオロスルホン酸化合物の製法によれば、種々の誘導体を簡便に合成することが可能である。また、本発明のフルオロスルホン酸化合物は、強酸触媒、電解質等の広範な用途に好適に用いられる。

請求の範囲

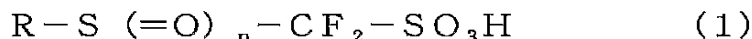
1. 一般式：



5 (式中、nは1又は2を示す)

で表される基を分子内に有する化合物又はその塩。

2. 一般式 (1)：



10 (式中、Rは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいハロアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいハロアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素
15 環基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルケニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいカルバモイル基、又はシアノ基を示し、nは1又は2を示す)

20 で表される化合物又はその塩。

3. 一般式 (2)：

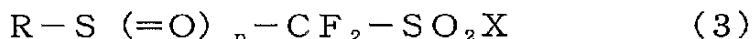


(式中、Rは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアル
25 ルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいハロアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいハロアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいア

ルケニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいカルバモイル基、又はシアノ基を示す)で表される化合物又はその塩。

5

4. 一般式 (3) :



(式中、Rは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいハロアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいハロアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルケニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいカルバモイル基、又はシアノ基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは1又は2を示す)

15

で表される化合物 (但し、 $CF_3SO_2CF_2SO_2F$ 、 $FSO_2CF_2SO_2CF_2SO_2F$ 、及び $CF_3SO_2CF_2SO_2CF_2SO_2F$ を除く)。

20

5. 一般式 (4) :



(式中、Rは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいハロアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいハロアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルケニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいカルバモイル基、又はシアノ基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは1又は2を示す)

25

ル基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいカルバモイル基、又はシアノ基を示し、Xはハロゲン原子を示す)

で表される化合物。

5

6. 一般式 (6):



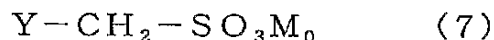
(式中、Rは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいハロアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいハロアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルケニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいカルバモイル基、又はシアノ基を示し、Mは

10

15

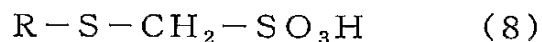
水素原子又は金属原子を示す)

で表される化合物と、一般式 (7):



20 (式中、Yはハロゲン原子を示し、M₀は金属原子を示す)

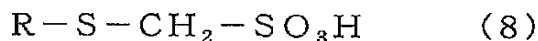
で表される化合物とを反応させて、必要に応じて塩にすることを特徴とする、一般式 (8):



(但し、記号は前記に同じ)

25 で表される化合物又はその塩の製法。

7. 一般式 (8):



(式中、Rは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロア

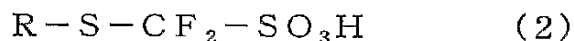
- ルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいハロアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいハロアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルケニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいカルバモイル基、又はシアノ基を示す)
- 5 で表される化合物又はその塩をフッ素化し、必要に応じて塩にすることを特徴とする、一般式 (2) :



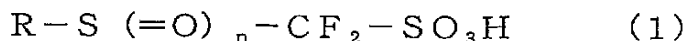
(但し、記号は前記に同じ)

で表される化合物又はその塩の製法。

- 15 8. 一般式 (2) :



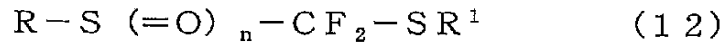
- (式中、Rは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいハロアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいハロアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルケニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいカルバモイル基、又はシアノ基を示す)
- 20 で表される化合物を酸化し、必要に応じて塩にすることを特徴とする、一般式 (1) :



(式中、nは1又は2を示し、他の記号は前記に同じ)

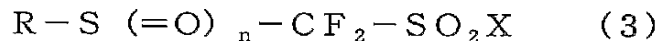
で表される化合物又はその塩の製法。

9. 一般式 (12):



- 5 (式中、Rは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいハロアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいハロアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルケニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいカルバモイル基、又はシアノ基を示し、nは
- 10 1又は2を示し、R¹は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基を示す)

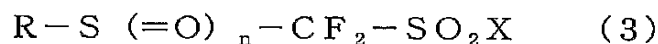
で表される化合物を酸化することを特徴とする、一般式 (3):



(但し、記号は前記に同じ)

- 20 で表される化合物の製法。

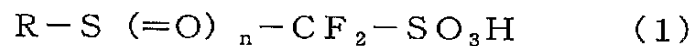
10. 一般式 (3):



- (式中、Rは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいハロアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいハロアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいア
- 25

ルケニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいカルバモイル基、又はシアノ基を示し、 n は1又は2を示し、 X はハロゲン原子を示す)

- 5 で表される化合物を加水分解し、必要に応じて塩にすることを特徴とする、一般式 (1) :

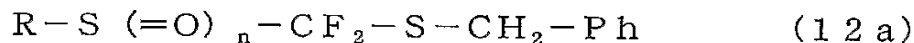


(但し、記号は前記に同じ)

で表される化合物又はその塩の製法。

10

1 1. 一般式 (1 2 a) :



- (式中、 R は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいハロアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいハロアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルケニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキニルオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいカルバモイル基、又はシアノ基を示し、 n は1又は2を示す)
- 15 で表される化合物。
- 20

- 25 1 2. 請求項 1 又は 2 に記載の化合物又はその塩からなる電解質。

1 3. 請求項 1 2 に記載の電解質を含む電池。

1 4. 請求項 1 又は 2 に記載の化合物又はその塩からなる酸触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C317/14, 315/02, 315/04, 319/14, 319/20, 323/65, 323/66
// H01M6/16, 10/40, 14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C317/14, 315/02, 315/04, 319/14, 319/20, 323/65, 323/66,
H01M6/16, 10/40, 14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A.	WO 99/7676 A1 (MERCK PATENT GMBH.), 18 February, 1999 (18.02.99), Full text & JP 2001-512714 A	1, 2, 12, 13 3-11, 14
X	WO 00/42028 A1 (MONSANTO CO.), 20 July, 2000 (20.07.00), Full text & US 6461997 B1 & EP 1140865 A1 & JP 2002-534514 A	11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April, 2004 (28.04.04)

Date of mailing of the international search report

18 May, 2004 (18.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001547

<With respect to subject matters for search>

Claim 1 involves an extremely large number of compounds. However, the compounds which are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an exceedingly small part of the compounds claimed. Also in the meaning of Article 6 of the PCT, claim 1 is not sufficiently supported.

Consequently, a search was made with respect to the part which is disclosed in and supported by the description, i.e., compounds having the substituent R shown in claim 2. A complete search was made with respect to claim 2 and the succeeding claims.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C317/14, 315/02, 315/04, 319/14, 319/20, 323/65,
323/66 // H01M6/16, 10/40, 14/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C317/14, 315/02, 315/04, 319/14, 319/20, 323/65,
323/66, H01M6/16, 10/40, 14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN)
CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 99/7676 A1 (MERCK PATENT GMBH) 1999.02.18, 全文 & JP 2001-512714 A	1, 2, 12, 13 3-11, 14
X	WO 00/42028 A1 (MONSANTO CO.) 2000.07.20, 全文 & US 6461997 B1 & EP 1140865 A1 & JP 2002-534514 A	11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.04.2004

国際調査報告の発送日

18.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4H

3235

電話番号 03-3581-1101 内線 3441

<調査の対象について>

請求の範囲1は、非常に多数の化合物を包含している。しかしながら、PCT第5条の意味において開示されているのは、クレームされた化合物のごくわずかな部分にすぎず、また、PCT第6条の意味においても、請求の範囲1は十分な裏付けがなされていない。

よって、調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち請求の範囲2に示された置換基Rを有する化合物について行った。また、請求の範囲2以下については、完全な調査を行った。

PUB-NO: WO2004072021A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 2004072021 A1
TITLE: FLUOROSULFONIC ACID COMPOUND, PROCESS
FOR PRODUCING THE SAME, AND USE
THEREOF
PUBN-DATE: August 26, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ADACHI, KENJI	JP
ISHIHARA, SUMI	JP
KUROKI, YOSHICHIKA	JP
ITAGAKI, TSUYOSHI	JP

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DAIKIN IND LTD	JP
ADACHI KENJI	JP
ISHIHARA SUMI	JP
KUROKI YOSHICHIKA	JP
ITAGAKI TSUYOSHI	JP

APPL-NO: JP2004001547
APPL-DATE: February 13, 2004

PRIORITY-DATA: JP2003037417A (February 14, 2003)

INT-CL (IPC): C07C317/14 , C07C315/02 , C07C315/04 , C07C319/14 ,
C07C319/20 , C07C323/65 , C07C323/66 , H01M006/16 ,
H01M010/40 , H01M014/00

EUR-CL (EPC): C07C317/14 , H01G009/02 , H01M006/16 , H01M010/40 ,
H01M014/00

ABSTRACT:

CHG DATE=20040907 STATUS=O>A novel fluorosulfonic acid which has a stabler and higher acidity than conventional fluorosulfonic acids; a salt of the acid; and an intermediate for the acid. Also provided is a process for producing the novel fluorosulfonic acid, from which various derivatives can be easily synthesized. The acid is a compound represented by the general formula (1): $R-S(=O)_n-CF_2-SO_3H$ (wherein R is a group bonding to the adjacent sulfur atom through a carbon atom, and represents optionally substituted alkyl, optionally substituted haloalkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted haloalkenyl, optionally substituted alkynyl, optionally substituted haloalkynyl, or optionally substituted cycloalkyl, etc.; and n is 1 or 2). A salt of this compound is also provided.